

10978 U.S. PTO
09/993660
11/27/01

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Toshio SAKAI et al.

Serial No.: New Application

Group Art Unit: Unassigned

Filed: November 27, 2001

Examiner: Unassigned

For: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Appln. No. 2000-359177,
filed November 27, 2000.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,


PARKHURST & WENDEL, L.L.P.

November 27, 2001
Date

RWP/mhs

Attorney Docket No. OHTN:011

PARKHURST & WENDEL, L.L.P.
1421 Prince Street, Suite 210
Alexandria, Virginia 22314-2805
Telephone: (703) 739-0220


Roger W. Parkhurst
Registration No. 25,177

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Jc978 U.S. PTO
09/993660
11/27/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-359177

出 願 人

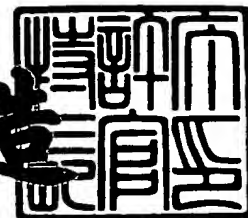
Applicant(s):

出光興産株式会社

2001年 8月31日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3079403

【書類名】 特許願
【整理番号】 IK9500
【提出日】 平成12年11月27日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H05B 33/00
【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子
【請求項の数】 9
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 【氏名】 酒井 俊男
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 【氏名】 福岡 賢一
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 【氏名】 東海林 弘
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 【氏名】 細川 地潮
【特許出願人】
 【識別番号】 000183646
 【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003171
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0000937

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも有機発光層を有する有機化合物層を、陽極と陰極とで構成される一对の電極で挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機化合物層が発光材料とビス縮合芳香族環化合物からなる結晶化阻害物質とを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

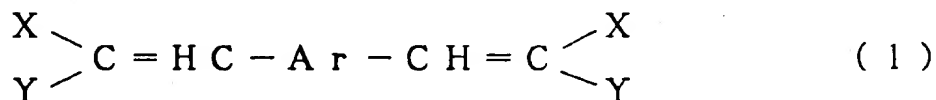
【請求項 2】 前記有機発光層が、発光材料とビス縮合芳香族環化合物からなる結晶化阻害物質とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 前記ビス縮合芳香族環化合物が、ビスアントラセン化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 前記発光材料が、下記一般式 (1) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式 (1)

【化 1】

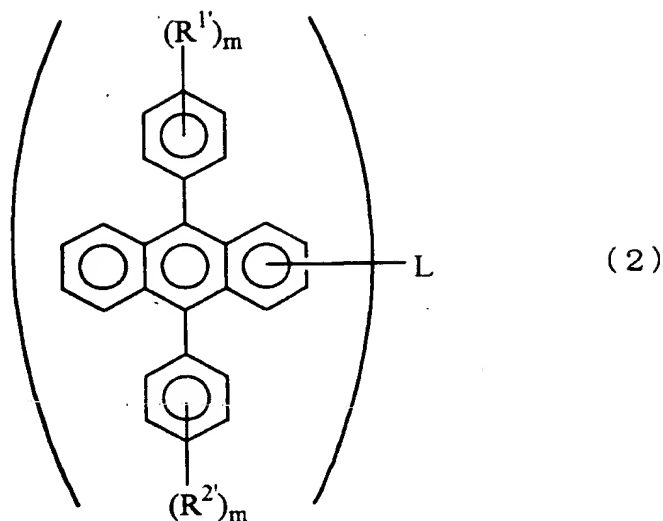


(式中、X 及び Y は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素数 6 ～ 50 のアリール基又は置換もしくは未置換の炭素数 3 ～ 50 の一価の複素環式基であり、それらはたがいに同一でも異なってもよい。Ar は、炭素数 6 ～ 80 のアリーレン基、ポリアリーレン基、二価のトリフェニルアミン残基、炭素数 3 ～ 80 の二価の複素環基又はこれらを連結した二価の基を示す。)

【請求項 5】 前記ビス縮合芳香族環化合物が、下記一般式 (2) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式 (2)

【化 2】



(式中、 R^1 、及び R^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素数1～30のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数5～30のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～30のアリール基、置換もしくは未置換の炭素数3～30のアルケニル基、置換もしくは未置換の炭素数1～30のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアミノ基又は置換もしくは未置換の炭素数2～30の複素環基を表し、同一でも異なっても良い。

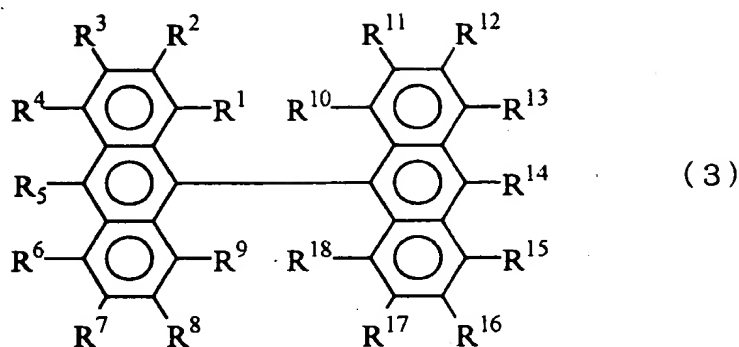
n 及び m は、それぞれ0～5の整数を表し、 n 及び m がそれぞれ2以上であるとき、 R^1 同士及び R^2 同士は、それぞれ同一でも異なっても良く、結合して環を形成していても良い。

Lは、単結合、置換もしくは未置換の炭素数6～30のアリーレン基、置換もしくは未置換の炭素数1～30のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR-$ (R は、置換もしくは未置換の炭素数1～30アルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～30アリール基を表す。)

【請求項6】 前記ビス縮合芳香族環化合物が、下記一般式(3)で表される化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式 (3)

【化 3】



(式中、 $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換もしくは未置換のアミノ基、ニトロ基、シアノ基、置換もしくは未置換の炭素数1～30のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数5～30のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数3～30のアルケニル基、置換もしくは未置換の炭素数1～30のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素数6～30の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の炭素数2～30の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の炭素数7～30のアラルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素数1～30のアルコキシカルボニル基又はカルボキシ基を表す。)

【請求項7】 前記結晶化阻害物質のエネルギーギャップが、発光材料のエネルギーギャップ以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 前記一般式(2)で表される化合物のエネルギーギャップが、前記一般式(1)で表される化合物のエネルギーギャップより大きいことを特徴とする請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 前記結晶化阻害物質が、有機発光層中に共存する他の化合物に対して不活性な化合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、エレクトロルミネッセンスを「EL」と略記する。）及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、長時間の駆動あるいは高温の環境下においても結晶化が抑制され、耐久性の向上した実用的な有機EL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電界発光を利用したEL素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機EL素子と有機化合物を用いてなる有機EL素子とがあり、このうち、特に有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くしうる上、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であり、かつ三原色発光も容易であることから、次世代の発光素子としてその実用化研究が積極的になされている。

この有機EL素子の構成については、陽極／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／陰極や、陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などの構成のものが知られている。

【0003】

このような有機EL素子の実用化に当たっては、長時間の駆動安定性及び車搭載などにおける高温環境下での駆動安定性や保存安定性などが求められている。その中であって、大きな問題となっているのが、これらの環境下において構成材料が結晶化し、素子の発光均一性を損なうことである。長時間の駆動においては、素子自体の発熱による温度上昇や、外的環境変化による熱により、素子の構成材料は大きな熱変動を受けることになる。その結果、有機化合物が結晶化する現象が知られている。結晶化は、素子の短絡や欠陥を発生させ、発光面の均一性を損なうだけでなく、発光停止にいたる場合もある。このため、このような結晶化を抑える技術の研究がなされてきた。

結晶化を防止する方法としては、例えば各構成材料の耐熱性（具体的にはガラス転移温度など）を向上させることが試みられている（特開平 1 0 - 1 1 0 1 6 3 号公報）。しかしながら、この場合、化合物の合成が非常に難しくなり材料コストがかさんだり、耐熱性を重視する場合、化合物の分子量が大きくなり溶媒に難溶となるため、精製が困難となり、E L 素子性能が低下するなどの問題があった。

さらに、特開 2 0 0 0 - 2 0 8 2 6 4 では、発光材料の他に結晶化阻害物質を加え高温保存特性を改良した素子が開示されている。この素子は、8 5℃以下での保存においては、結晶化を抑制できているが、さらに高温の 8 5℃以上で素子を駆動する場合の耐久性が求められていた。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、長時間の駆動あるいは高温の環境下においても結晶化が抑制され、耐久性の向上した実用的な有機 E L 素子を提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、少なくとも有機発光層を有する有機化合物層を一对の電極で挟持してなる有機 E L 素子において、前記有機化合物層に発光材料とビス縮合芳香族環化合物からなる結晶化阻害物質を含有させることにより、長時間の駆動や高温の環境下においても結晶化が抑制され、耐久性の向上した素子が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は、少なくとも有機発光層を有する有機化合物層を、陽極と陰極とで構成される一对の電極で挟持してなる有機 E L 素子において、前記有機化合物層が発光材料とビス縮合芳香族環化合物からなる結晶化阻害物質とを含むことを特徴とする有機 E L 素子を提供するものである。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

本発明の有機EL素子は、少なくとも有機発光層を有する有機化合物層を、陽極と陰極とで構成される一对の電極で挟持してなる有機EL素子において、前記有機化合物層が発光材料とビス縮合芳香族環化合物からなる結晶化阻害物質とを含む。

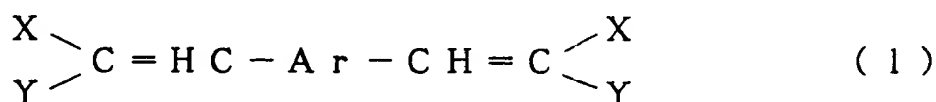
前記有機発光層が、発光材料とビス縮合芳香族環化合物からなる結晶化阻害物質とを含むことが好ましい。

前記発光材料が、下記一般式(1)で表される化合物であることが好ましい。

一般式(1)

【0008】

【化4】



(式中、X及びYは、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素数6～50のアリール基又は置換もしくは未置換の炭素数3～50の一価の複素環式基であり、それらはたがいに同一でも異なってもよい。Arは、炭素数6～80のアリーレン基、ポリアリーレン基、二価のトリフェニルアミン残基、炭素数3～80の二価の複素環基又はこれらを連結した二価の基を示す。)

一般式(1)における置換基としては、例えばハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、アリーロアルキル基もしくは単環基、縮合多環基、アリーロシリル基、複素環基、アルケニル基等が挙げられる。

一般式(1)で表される化合物は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0009】

前記結晶化阻害物質は、発光層に混入されることにより、素子の発光性能を損なうことなく、発光層の結晶化を阻害し、高温駆動性能及び保存性能を向上させる材料であり、ビス縮合芳香族環化合物が適している。

前記ビス縮合芳香族環化合物とは、少なくとも2つの縮合芳香族環が連結基又は単結合を介し結合し形成された化合物である。縮合芳香族環としては、例えばナフタレン、アントラセン、フルオレン、ペリレン、ピレン、フェナントレン、クリセン、テトラセン、ルブレン、ペンタセン、トリフェニレン、ルビセン、ピセン、コロネン、フルオランテン等が好ましく、さらに好ましくはアントラセン、フルオレン、ペリレン、ピレン、フェナントレン、フルオランテンである。また前記連結基としては、炭化水素基又は複素環基が好ましく、前記炭化水素基としてはアリーレン基が好ましい。特に、本発明で使用するビス縮合芳香族環化合物としては、ビスアントラセン化合物が好ましい。

【 0 0 1 0 】

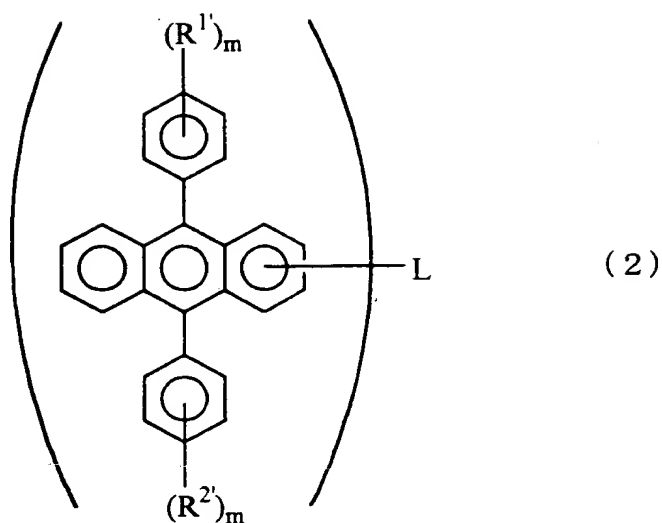
ビス縮合芳香族環化合物が結晶化阻害物質として適している理由は、以下のようである。ビス縮合芳香族環化合物は、一方の芳香族環の形成する面に対し他方の芳香族環の面がねじれており、互いの面が形成する角は定まっていないため、発光材料の分子に対し特定の安定配置をとることがない。このため、発光材料の分子が配列しようとする動きに対し、その配列形成を阻害する働きが大きいのである。またビス縮合芳香族環化合物同士も、前記したように互いの面が形成する角は定まっていないため、互いに配列し結晶を形成することがない。

【 0 0 1 1 】

前記ビス縮合芳香族環化合物としては、下記一般式（2）又は（3）で表される化合物であることが好ましい。

一般式（2）

【化 5】



(式中、 R^1 、及び R^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素数1～30のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数5～30のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～30のアリール基、置換もしくは未置換の炭素数3～30のアルケニル基、置換もしくは未置換の炭素数1～30のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアミノ基又は置換もしくは未置換の炭素数2～30の複素環基を表し、同一でも異なっても良い。

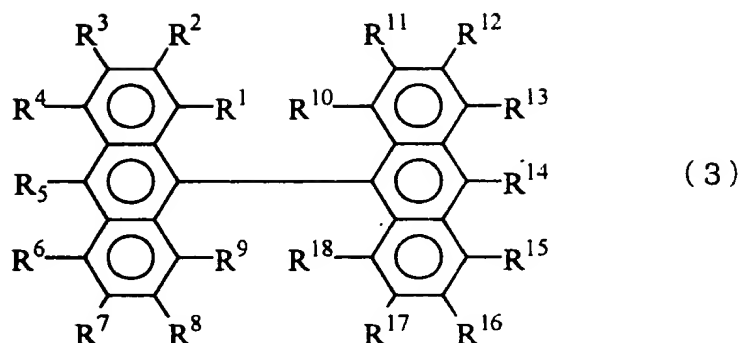
n 及び m は、それぞれ0～5の整数を表し、 n 及び m がそれぞれ2以上であるとき、 R^1 同士及び R^2 同士は、それぞれ同一でも異なっても良く、結合して環を形成していても良い。

L は、単結合、置換もしくは未置換の炭素数6～30のアリーレン基、置換もしくは未置換の炭素数1～30のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR-$ (R は、置換もしくは未置換の炭素数1～30アルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～30アリール基を表す。)

【0012】

一般式 (3)

【化 6】



(式中、 $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換もしくは未置換のアミノ基、ニトロ基、シアノ基、置換もしくは未置換の炭素数1～30のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数5～30のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数3～30のアルケニル基、置換もしくは未置換の炭素数1～30のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素数6～30の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の炭素数2～30の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の炭素数7～30のアラルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素数1～30のアルコキシカルボニル基又はカルボキシ基を表す。)

【0013】

一般式(2)及び(3)における置換基としては、例えばハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリールアルキル基もしくは単環基、縮合多環基、アリールシリル基、複素環基、アルケニル基等が挙げられる。

【0014】

本発明における結晶化阻害物質は、有機化合物層に結晶化阻害物質を含有させた場合に、含有させない場合の駆動電圧や発光効率などの電気的性能や寿命に影響を及ぼすものではなく、長時間での駆動あるいは熱的環境変化があった場合に、素子が結晶化してしまうことを防止するものであるため、電子と正孔の再結合や励起状態の形成に関与しないように、有機発光層においては、前記結晶化阻害物質のエネルギーギャップが、発光材料のエネルギーギャップ以上であることが

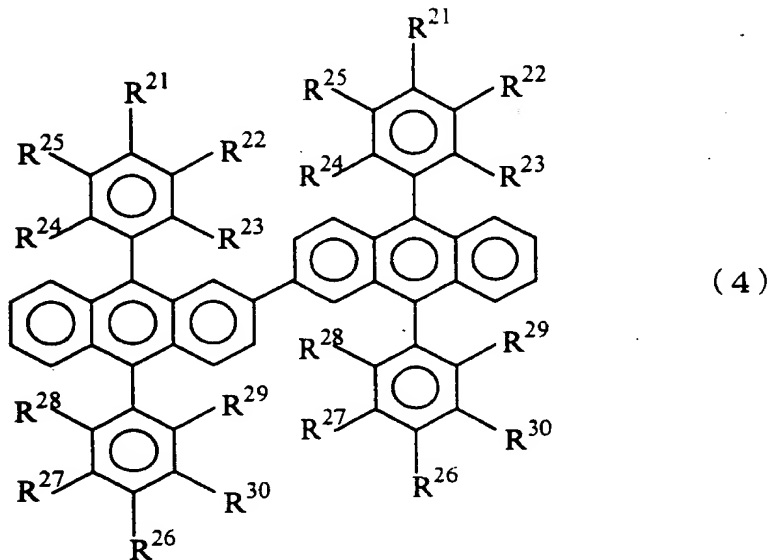
好ましい。また、前記結晶化阻害物質が、有機発光層中に共存する他の化合物に対して不活性な化合物であることが好ましい。ただし、結晶化阻害物質が、電子輸送や正孔輸送に補助的に作用することはありうる。

また、結晶化阻害物質が前記一般式（２）で表される化合物であり、発光材料が前記一般式（１）で表される化合物である場合に、前記一般式（２）で表される化合物のエネルギーギャップが、前記一般式（１）で表される化合物のエネルギーギャップより大きいことが好ましい。

【 0 0 1 5 】



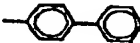
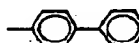
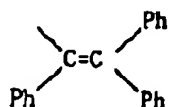
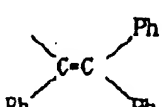
前記結晶化阻害物質の具体例として、以下に示す一般式（４）～（６）の構造の化合物が挙げられる。

【化 7】



一般式（４）中の R²¹～R³⁰の組み合わせの例を以下に示す。

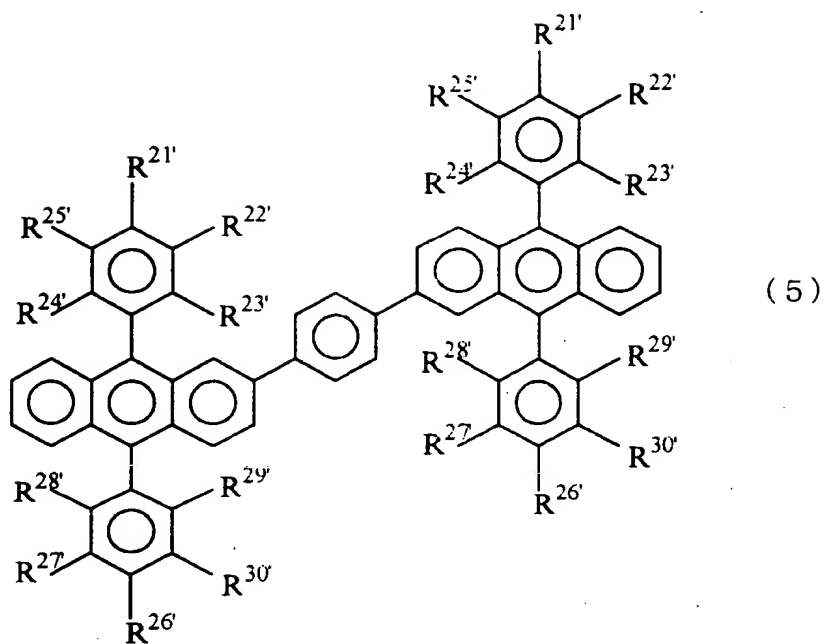
【化 8】

化合物 No.	R ²¹	R ²²	R ²³	R ²⁴	R ²⁵	R ²⁶	R ²⁷	R ²⁸	R ²⁹	R ³⁰
(4-1)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
(4-2)	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
(4-3)	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	H	H	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	H	H	H
(4-4)	OCH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	H	H
(4-5)	OPh	H	H	H	H	OPh	H	H	H	H
(4-6)	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	H
(4-7)	N(Ph) ₂	H	H	H	H	N(Ph) ₂	H	H	H	H
(4-8)	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H	H	H
(4-9)		H	H	H	H		H	H	H	H
(4-10)	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H
(4-11)	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H
(4-12)	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	H
(4-13)	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃
(4-14)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
(4-15)	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	H	H	H
(4-16)		H	H	H	H		H	H	H	H
(4-17)	H	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H	H
(4-18)	H	H	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H
(4-19)		H	H	H	H		H	H	H	H
(4-20)	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	H	H	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	H	H	H

※ Ph はフェニル基

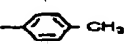

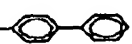
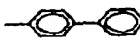
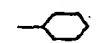

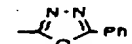
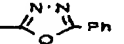
【0016】

【化 9】



一般式 (5) 中の $R^{21'}$, $\sim R^{30'}$ の組み合わせの例を以下に示す。

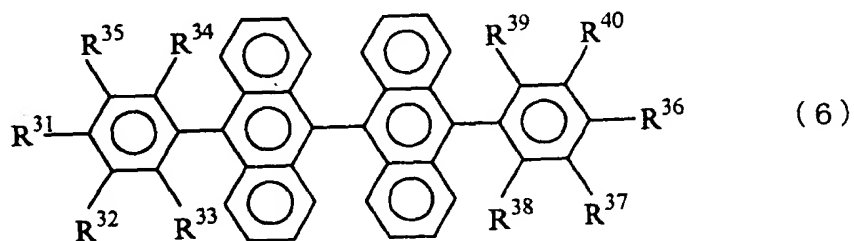
【化10】

化合物 No.	R ^{21'}	R ^{22'}	R ^{23'}	R ^{24'}	R ^{25'}	R ^{26'}	R ^{27'}	R ^{28'}	R ^{29'}	R ^{30'}
(5-1)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
(5-2)	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
(5-3)	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	H	H	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	H	H	H
(5-4)	OCH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	H	H
(5-5)	OPh	H	H	H	H	OPh	H	H	H	H
(5-6)	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	H
(5-7)	N(Ph) ₂	H	H	H	H	N(Ph) ₂	H	H	H	H
(5-8)	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H	H	H
(5-9)		H	H	H	H		H	H	H	H
(5-10)	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H
(5-11)	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	H
(5-12)	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H
(5-13)	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃
(5-14)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
(5-15)	H	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H	H
(5-16)	H	H	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H
(5-17)		H	H	H	H		H	H	H	H
(5-18)	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	H	H	H
(5-19)		H	H	H	H		H	H	H	H
(5-20)		H	H	H	H		H	H	H	H

※Phはフェニル基



【0017】

【化11】



一般式(6)中のR³¹~R⁴⁰の組み合わせの例を以下に示す。

【化 12】

化合物 No.	R ³¹	R ³²	R ³³	R ³⁴	R ³⁵	R ³⁶	R ³⁷	R ³⁸	R ³⁹	R ⁴⁰
(6-1)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
(6-2)	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
(6-3)	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	H	H	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	H	H	H
(6-4)	OCH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	H	H
(6-5)	OPh	H	H	H	H	OPh	H	H	H	H
(6-6)	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	H
(6-7)	N(Ph) ₂	H	H	H	H	N(Ph) ₂	H	H	H	H
(6-8)	Ph	H	H	H	H	Ph	H	H	H	H
(6-9)		H	H	H	H		H	H	H	H
(6-10)	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H
(6-11)	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃
(6-12)	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H
(6-13)	H	H	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	H	H
(6-14)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

※ Ph はフェニル基

【0018】

本発明の有機EL素子においては、有機化合物層の発光材料と結晶化阻害物質の割合は、重量比で100:1~40:60の範囲にあると、電気的性能や寿命に全く影響を及ぼすことなく、長時間での駆動あるいは熱的環境変化があった場合に、有機化合物層の結晶化を効率よく防止できるため好ましい。

このような比率の発光材料と結晶化阻害物質を含有する有機化合物層を形成するには、以下のような方法によると有利である。すなわち、発光材料と結晶化阻害物質を、それぞれ別の蒸着源に仕込み、蒸着速度の比率を調節して蒸着させるか、又は発光材料と結晶化阻害物質を同一の蒸着源に仕込み、その仕込み比率を調節して蒸着させることにより、前記比率で各成分を含有する有機化合物層を形成することができる。

また、発光層に発光材料と結晶化阻害物質を含有させる場合には、膜厚を 5 nm \sim 0.5 μ m とすると、高効率かつ低電圧印可が可能な素子が得られるという点から好ましい。

さらに、発光層には、蛍光分子が添加されていても良い。蛍光分子としては、例えば、スチリルアミン、ジスチリルアミン、ジスチリルアリーレン、クマリン、キナクリドン、ペリレン、ナフタセン又はフルオランテンの誘導体であることが好ましく、これらを添加することにより、有機 EL 素子を、より高発光効率、長寿命にすることができる。これらの中でも特に好ましい蛍光分子は、発光層に主に含まれる発光材料よりもエネルギーギャップが小さい蛍光分子、例えばジスチリルアリーレン誘導体である。

【0019】

本発明の有機 EL 素子における発光層は、(1) 電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2) 注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3) 電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。

なお、正孔の注入されやすさと、電子の注入されやすさに違いがあってもよいし、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

この発光層に用いる発光材料は、一般にイオン化エネルギーが 6.0 eV 程度より小さいので、適当な陽極金属又は陽極化合物を選べば、比較的正孔を注入しやすい。また電子親和力は 2.8 eV 程度より大きいので、適当な陰極金属又は陰極化合物を選べば、比較的电子を注入しやすい上、電子、正孔の輸送能力も優れている。さらに固体状態の蛍光性が強いため、該化合物やその会合体又は結晶などの電子と正孔の再結晶時に形成された励起状態を光に変換する能力が大きい。

【0020】

本発明の有機 EL 素子の構成は、各種の態様があるが、基本的には、一対の電極(陽極と陰極)間に、少なくとも有機発光層を挟持した構成とし、これに必要

に応じて、正孔注入輸送層や電子注入層を介在させた有機化合物層を設ければよい。介在方法としては、ポリマーへの混ぜ込みや同時蒸着がある。具体的な層構成としては、(1) 陽極／発光層／陰極、(2) 陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極、(3) 陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入層／陰極、(4) 陽極／発光層／電子注入層／陰極などを挙げることができる。該正孔注入輸送層や電子注入層は、必ずしも必要ではないが、これらの層があると発光性能が一段と向上する。

また、前記構成の素子においては、いずれも基板に支持されていることが好ましく、この基板については特に制限はなく、従来EL素子に慣用されているもの、例えばガラス、透明プラスチック、石英などから成るものを用いることができる。

【0021】

この有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO(インジウムチンオキシド)、 SnO_2 、ZnO等の誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましい。

さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1 μm 、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0022】

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、Al/Al₂O₃、インジウム等が挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。また、電極としてのシ

ート抵抗は、数百 Ω ／ \square 以下が好ましく、膜厚は通常10nm～1 μ m、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、本発明の有機EL素子は、陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であることが、発光を透過するため、発光の取出し効率がよく好都合である。

【0023】

さらに、有機化合物層と陰極の間に無機化合物層を設けるか、又は陰極付近の有機化合物層に無機化合物を混入すると一段と発光効率及び寿命が向上するため好ましい。この無機化合物としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、希土類金属酸化物、希土類金属ハロゲン化物、アルカリ金属有機錯体の中から選ばれる少なくとも一種の化合物であると好ましい。また、設けられた無機化合物の形態としては、層状または島状に形成すると好ましい。層状の場合には電子注入性のアルカリ土類金属酸化物、アルカリ酸化物又はアルカリフッ化物からなり、膜厚が0.1～10nmの超薄膜であると好ましい。前記アルカリ土類金属酸化物としては、例えば、BaO、SrO、CaO及びこれらを混合した $Ba_x Sr_{1-x} O$ ($0 < x < 1$) や、 $Ba_x Ca_{1-x} O$ ($0 < x < 1$) 等が挙げられ、アルカリ酸化物及びアルカリフッ化物としては、LiF、 $Li_2 O$ 、NaF等が挙げられる。アルカリ土類金属酸化物層の形成方法としては、抵抗加熱蒸着法によりアルカリ土類金属を蒸着しながら、真空槽内に酸素を導入して真空度を $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Paとし、酸素とアルカリ土類金属を反応させながら蒸着させる方法が好ましく、アルカリ土類金属酸化物を電子ビーム蒸着法により製膜する方法を採用することができる。アルカリ酸化物の形成方法としては、前記したアルカリ土類金属酸化物の形成方法と同様の方法を用いることができる。アルカリフッ化物の形成方法としては、電子ビーム蒸着法又は抵抗加熱蒸着法が挙げられる。

【0024】

次に、本発明の有機EL素子を作製する好適な方法の例を、各構成の素子について説明する。前記の陽極／発光層／陰極からなる有機EL素子の場合、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 μ m以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリン

グなどの方法により形成させ、陽極を作製したのち、この上に、発光材料とビス縮合芳香族環化合物の結晶化阻害物質からなる薄膜を形成させ、発光層を設ける。該発光材料の薄膜化の方法としては、例えばスピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、蒸着法が好ましい。

【 0 0 2 5 】

蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する発光層に用いる有機化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度 $50 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ Pa}$ 、蒸着速度 $0.01 \sim 50 \text{ nm/sec}$ 、基板温度 $-50 \sim +300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。この発光層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機 EL 素子が得られる。なお、この有機 EL 素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、発光層、陽極の順に作製することも可能である。

【 0 0 2 6 】

また、一对の電極間に正孔注入輸送材料、発光材料、電子注入材料を混合させて電極間に挟持させ発光層とした素子の場合、例えば適当な基板の上に、陽極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入輸送材料、発光材料、結晶化阻害物質、電子注入材料、ポリビニルカルバゾール等の結着剤等からなる溶液を塗布するか、又はこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成させ発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させる方法がある。ここで、作製した発光層上に、発光材料及び結晶化阻害物質を真空蒸着し、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。あるいは、正孔注入輸送材料、電子注入材料、発光材料及び結晶化阻害物質を同時蒸着させ発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。

【 0 0 2 7 】

次に、陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極からなる有機 EL 素子の場合、ま

ず、陽極を前記と同様にして形成したのち、その上に、正孔伝達化合物から成る薄膜をスピンコート法などにより形成し、正孔注入輸送層を設ける。この際の条件は、前記発光材料の薄膜形成の条件に準じればよい。次に、この正孔注入輸送層の上に、順次発光層及び陰極を、前記と同様にして設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。なお、この有機EL素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に作製することも可能である。

さらに、陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入層／陰極からなる有機EL素子の場合、まず、前記と同様にして陽極、正孔注入輸送層、発光層を順次設けたのち、この発光層の上に、電子伝達化合物からなる薄膜をスピンコート法などにより形成して、電子注入層を設け、次いでこの上に、陰極を前記と同様にして設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。

なお、この有機EL素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に作製してもよい。

【0028】

このようにして得られた本発明の有機EL素子は、長時間の駆動又は高温の環境下においても結晶化が抑制され、耐久性が向上する。

この有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として電圧1～30V程度を印加すると、透明又は半透明の電極側より発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が＋、陰極が－の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0029】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

25mm×75mm×1.1mm厚のITO(In-Sn-O)透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で5分間超音波

洗浄を行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、酸素-アルゴンの混合雰囲気下、プラズマ洗浄を行った。次に、透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのN, N'-ビス(N, N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N, N'-ジナフチル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜(TPD233膜)を成膜した。このTPD233膜は第一の正孔注入層(正孔輸送層)として機能する。次に、TPD233膜上に膜厚20nmの4, 4'-ビス[N-フェニル-N-(1-ナフチル)-4-アミノフェニル]トリフェニルアミン膜(TPD78膜)を成膜した。このTPD78膜は第二の正孔注入層(正孔輸送層)として機能する。さらに、TPD78膜上に、発光材料として9, 10-ジ[4-(2, 2'-ジフェニルビニル-1-イル)フェニル]アントラセン(DPVDPAN)と結晶化阻害物質としてビスアントラセン化合物(6-1)を、重量比71:29で蒸着し成膜した。この膜は、発光層として機能する。なお、発光層形成時にスチリルアミン系蛍光分子である1, 4-ビス[2-(4-(N, N'-ジ(3-メチルフェニル)アミノ)フェニル)ビニル]ベンゼン(DMPAVB)を発光層に対して3重量%添加した。この発光層上に膜厚20nmのトリス(8-キノリノール)アルミニウム膜(Alq膜)を成膜した。このAlq膜は、電子注入層として機能する。その後、Li(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を製造した。

得られた有機EL素子について性能を評価した。ITO陽極を正極に、Al陰極を負極として、直流電圧7.05Vを印加したところ、発光輝度500cd/m²の青色発光が得られた。色度座標は(0.178, 0.300)であった。また、この素子を封止した後、初期輝度500cd/m²、85℃の高温下で定電流駆動したところ、200時間後、色度の変化は0.01以下と発光色の変化がなく、発光面は均一な発光をし、発光効率の低下もなかった。

【0030】

比較例1

実施例 1 において、結晶化阻害物質としてビスアントラセン化合物 (6-1) を用いなかったこと以外は同様にして有機 EL 素子を製造した。

得られた有機 EL 素子について性能を評価した。ITO 陽極を正極に、Al 陰極を負極として、直流電圧 7.04 V を印加したところ、発光輝度 500 cd/m^2 の青色発光が得られた。色度座標は (0.198, 0.315) と純度が高かった。また、この素子を封止した後、初期輝度 500 cd/m^2 、85℃の高温下で定電流駆動したところ、200 時間後、色度の変化は 0.01 以下と発光色の変化がなかったが、発光面に円形状に暗くなる欠陥部分が生じていた。この欠陥部分を調べたところ結晶成長が生じていることが判明した。これは、基板、電極の欠陥又はダストを結晶核として結晶化したと予想される。

【0031】

実施例 2

実施例 1 において、発光材料として DPVDPAN と結晶化阻害物質としてビスアントラセン化合物 (6-1) を、重量比 49 : 51 で蒸着したこと以外は同様にして有機 EL 素子を製造した。

得られた有機 EL 素子について性能を評価した。ITO 陽極を正極に、Al 陰極を負極として、直流電圧 6.78 V を印加したところ、発光輝度 500 cd/m^2 の青色発光が得られた。色度座標は (0.180, 0.290) であった。また、この素子を封止した後、初期輝度 500 cd/m^2 、85℃の高温下で定電流駆動したところ、200 時間後、色度の変化は 0.01 以下と発光色の変化がなく、発光面は均一な発光をし、発光効率の低下もなかった。

【0032】

実施例 3

実施例 1 において、発光材料として DPVDPAN と結晶化阻害物質としてビスアントラセン化合物 (4-1) を、重量比 49 : 51 で蒸着したこと以外は同様にして有機 EL 素子を製造した。

得られた有機 EL 素子について性能を評価した。ITO 陽極を正極に、Al 陰極を負極として、直流電圧 6.87 V を印加したところ、発光輝度 500 cd/m^2 の青色発光が得られた。色度座標は (0.180, 0.318) であった。

また、この素子を封止した後、初期輝度 500 cd/m^2 、 85°C の高温下で定電流駆動したところ、200時間後、色度の変化は0.01以下と発光色の変化がなく、発光面は均一な発光をし、発光効率の低下もなかった。

【0033】

実施例4

実施例1において、発光材料としてDPVDPANと結晶化阻害物質としてビスアントラセン化合物(6-8)を、重量比90:10で蒸着し、蛍光分子のDMPAVBを発光層に添加しなかったこと以外は同様にして有機EL素子を製造した。

得られた有機EL素子について性能を評価した。ITO陽極を正極に、Al陰極を負極として、直流電圧6.52Vを印加したところ、発光輝度 225 cd/m^2 の青色発光が得られた。色度座標は(0.152, 0.153)であった。また、この素子を封止した後、初期輝度 500 cd/m^2 、 85°C の高温下で定電流駆動したところ、200時間後、色度の変化は0.02以下と発光色の変化がなく、発光面は均一な発光をし、発光効率の低下もなかった。

【0034】

実施例1～4及び比較例1において、初期輝度 500 cd/m^2 、 85°C の高温下で定電流駆動した際の半減寿命は500時間以上であり、室温駆動に換算すれば8000時間以上であるため十分な実用性がある。したがって、結晶化阻害物質は、有機EL素子の寿命には何ら影響を与えていない。

また、実施例4において、初期輝度 500 cd/m^2 、 85°C の高温下で定電流駆動した際の半減寿命は300時間以上であり、室温駆動に換算すれば初期輝度 200 cd/m^2 で8000時間以上であり、結晶化が抑制され均一な発光が維持できている。

【0035】

【発明の効果】

本発明によれば、長時間の駆動あるいは高温の環境下においても結晶化が抑制され、高温下で使用しても発光色に変化がなく、均一な発光を維持する耐久性の向上した実用的な有機EL素子が得られる。また、発光効率や寿命等の有機EL

素子の特性が低下することもない。

本発明の有機EL素子は、例えば情報機器のディスプレイなどに好適に用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長時間の駆動あるいは高温の環境下においても結晶化が抑制され、耐久性の向上した実用的な有機 E L 素子を提供すること。

【解決手段】 少なくとも有機発光層を有する有機化合物層を、陽極と陰極とで構成される一对の電極で挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機化合物層が発光材料とビス縮合芳香族環化合物からなる結晶化阻害物質とを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183646]

1. 変更年月日	1990年 8月 8日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
氏 名	出光興産株式会社